

| | |
|-------------|---|
| Title | 抄録 |
| Author(s) | |
| Citation | 物理化学の進歩 (1932), 6(2): 15-31 |
| Issue Date | 1932 |
| URL | http://hdl.handle.net/2433/45931 |
| Right | |
| Type | Article |
| Textversion | publisher |

抄 録

| | |
|--|----|
| R. S. Bradley — 固體表面間に働く凝着力と固體の表面エネルギー..... | 16 |
| J. R. Bates — OH 及び HN の發光スペクトル及び Predissociation..... | 17 |
| Georg-Maria Schwab 及び Walter Brennecke — 初期吸着熱の異狀性に就て | 18 |
| H. Cassel 及び E. Glückauf — 亞酸化窒素の灼熱白金に依る分解..... | 20 |
| P. Hartek — 高温に於けるオゾンの生成 | 21 |
| G. K. Rollefson 及び Henry Eyring — 光化學に於ける三原子 ハロゲン分子..... | 22 |
| H. J. Emeléus — 一酸化炭素とアムونيا及びアミンとの光化學反應 | 24 |
| Norish — 鹽素によつて増感された水素酸素の光化學反應 | 25 |
| M. Baker 及び H. S. Taylor — 水銀による H_2 , O_2 及び CO 間の光化學反應..... | 27 |
| Lothar Meyer — 炭素と酸素との一次反應の機構 | 28 |
| G. Hadman, H. W. Thompson 及び C. N. Hinchelwood — 一酸化炭素の酸化 | 29 |

固體表面間に働く凝着力と固體の表面エネルギー

R. S. Bradley; Phil. Mag, 13, 853—863, (1932)

中心間の距離 x なる二個の分子間に働く引力が $\frac{\lambda}{x^n}$ にて與へられると云ふ假定の下に二個の固體球間の凝着力と球の大きいさとの關係が求められた。

即ち二球間の Mutual potential の計算の結果、二球間の引力は

$$\frac{4\pi^2 q^2 \lambda}{(n-1)(n-3)(n-4)(n-5)} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{d^{n-5}} \dots \dots \dots (A)$$

に依て與へられた。但し q は單位體積中の分子の數、 λ は恒數 r_1 及び r_2 は夫々二球の半徑、 d は分子の直徑を表す。即ち (A) なる關係から二つの固體球間の凝着力は、二球の直徑を夫々 d_1, d_2 とすれば

$$A \frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} \dots \dots \dots (B)$$

なる形で表され、 A は恒數となる。

而して、固體の表面エネルギーは前報 (Phil Mag, 11, 836, 1931) に依て

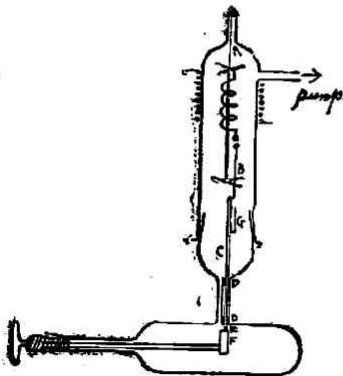
$$\frac{\pi q^2 \lambda}{(n-1)(n-3)(n-4)(n-5)} \frac{1}{d^{n-5}}$$

或は

$$\frac{A}{\pi} \dots \dots \dots (C)$$

第一圖

に依て與へられる。

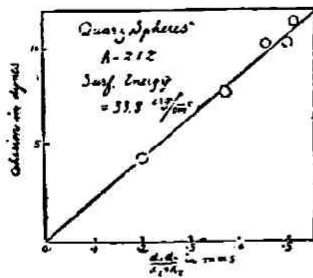


斯くして得られた理論的結果を實驗に依て確める爲に次圖の如き裝置が用ひられた。

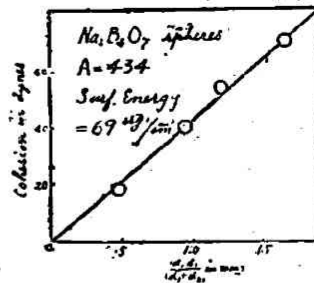
即ち硝子棒 B に取付けた固體球を歪板 F に依て、上部の石英製ゼンマイに取付けられた第 2 の球に一旦接觸せしめた後、又 F を戻して B を徐々に下げ二球が相離れた後の兩球の間隔を顯微鏡で讀んで凝着力を求めるのである。

斯くして、石英球及び硝砂球を用ひて得られ

第 二 圖



第 三 圖



た結果を圖示したものが第二圖及び第三圖である。即ち大體に於て (B) に依て與へられた關係を満足せしめて居る事が認められる。

これらの直線の傾斜から A の値が得られ従て (C) なる關係に依て夫々表面エネルギーが計算される。(後 藤)

OH 及び NH の發光スペクトル及び

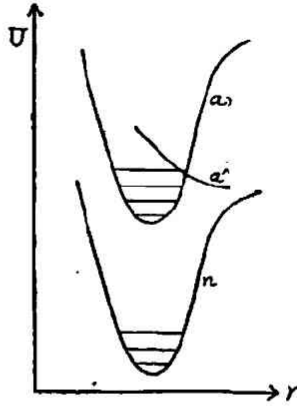
Predissociation. J. R. Bates; Z. phys. Chem.

Bodenstein Festband, 329, (1931)

OH 及び NH 分子によつて發起せられる帶スペクトルには共通なる特徴がある。即ち之等の分子の發光スペクトルに於て通常見出され得る振動帶は OH に於ては $0''-0'$, $1''-0'$, $2''-0'$, $0''-1'$ 及び $2''-1'$ の組合せによる 5 個, NH に於ては $0''-0'$ 及び $1''-1'$ の組合せによる二個の帶のみにして (數字は振動量子數, ' 及び '' は夫々上下の電子状態を表はす) 如何に露出時間を大にしても之以外の組合せによる振動帶を得る事は出来ない。言ひ換ふれば是等の分子の電子刺戟状態に於ける振動階段に於て OH にあつては量子數 3 以上, NH あつては量子數 2 以上の状態は非常に不安定であつて、この状態に於て長時間振動する事

はゆるされない。即ちこの個所に Predissociation が存在する事が判る。

次に斯くの如く實際に發起する振動帯に於て、上下二つの振動階段の間の量子数の差 (Δn) は上の如く 0 であるか又は 0 に近い値である。この事實は Franck-Condon の法則より思考すれば、分子の $U(r)$ 曲線圖に於て、正規状態及び電子刺戟状態を表はす二曲線が互に同一形狀を有するものである事を示してゐる。即ち挿圖の如く $U(r)$ 曲線を畫けば、この二曲線は夫々曲線 n 及び a の如くなる。そして第三の曲線 a' が或る點に於て曲線 a と交はり Predissociation の起る事を表はしてゐる。(本誌本輯紹介 頁参照)



斯くの如き假定によつて OH 及び NH の解離熱を計算して見ると OH = 116.05 kcal 及び NH = 102.2 kcal を得る。之を他の方法によつて得た値、即ち 108—112 kcal 8 及び 8.5 kcal (Lozier に依る) と夫々比較してみると前者はその最大値を與へてゐる事が判る。(北 川)

初期吸着熱の異狀性に就て

Georg-Maria Schwab 及び Walter Brennecke

Z. f. phys. Chem. (B), 16, 19. (1932).

吸着熱の測定は觸媒表面の性質を研究する上に於て重大なる役割を演ずるものであり、この意味から從來多數の人に依つて研究されたのであるが、Taylor 始めその他の多くの人の實驗に依ると、吸着量と吸着熱との關係に於て吸着熱は最初小なる値から急激に増加して頂點に達し、次に徐々に減少すると云ふ現象が見出されたのである。此様な現象は Taylor の理論にとつては頗る困難な問題であり、

Taylor を始め多くの人に依つて種々の説明が工夫されたのであるが、完全な説明は未だ與へられなかつたのである。

著者等はこの現象を更に研究せんとして、白金抵抗寒暖計を備へた特殊のカロリメーターを用ひて、非常に活性度の強い還元銅に依る水素の吸着熱を測定した處、見掛上負の吸着熱を得たのである。その原因を先づ、低壓に於ては分散せる吸着媒の熱傳導度がわるくなる爲に、寒暖計は實際のカロリメーター内部の溫度よりも高溫となり、しかもその湯度差はカロリメーター内部の壓力と共に減少するに依るものと考へ、カロリメーターの構造を改良した結果、負の吸着熱の現象は消滅した。併し Taylor 及びその他の人の見出した如く、やはり吸着熱に頂點を生ずる事を認めたのである。これは、尙僅かに残つてゐる上記の溫度計の溫度差に依る影響と考へ、ヘリウム瓦斯を用ひてこの現象のみを定量的に測定して、それに依つて補正を加へた結果、問題の頂點は大體に於て消え去り略單調に減少する曲線を得た。併し結果が未だ完全ではないのは、上に述べた寒暖計の溫度が實際のカロリメーター内部の溫度よりも高いと云ふ現象以外に、第二の原因として吸着熱が發生しても低壓に於てはそれが迅速に寒暖計に傳はらないと云ふ事實に依ると考へられる。この第二の原因に依る誤差を補正する事は困難ではあるが、それに依つて上記の吸着熱と吸着量との曲線に現はれた頂點は全く消滅するであらう。

著者等は斯かる見地から先に述べた Taylor 及び其他の人々の研究を詳細に論議してゐる。

要するに今迄多くの人々に依つて論議されて來たところの吸着熱と吸着量との曲線に於て現れる頂點は、二つの實驗上の誤差即ち a) 低壓に於て寒暖計がカロリメーター内部よりも高溫を有する事、及び b) 低壓に於ては發生した吸着熱が容易に寒暖計に達しない事、に依つて見掛上現れるものであつて、それらの誤差を補正したならば完全に消滅するものであると言ふ事が出来る。(外 山)

亜酸化窒素の灼熱白金に依る分解

H. Cassel 及び E. Glückauf; Z. f. phys. chem. (B), 17, 380. (1932)

著者等が先に行つた實驗 (Z. f. Phys. chem. (B), 9, 427. 1930) に依ると、この場合分解に依つて生じた窒素は反應に無影響であるが、酸素は反應を抑制する。Hinshelwood 及び Prichard はその酸素が低壓に於ては原子狀に、高壓に於ては分子狀に吸着されると言つてゐる。そこで著者等は低壓の場合の反應速度式として次式を呈出したのである。

$$-\frac{dP_{N_2O}}{dt} = P_{N_2O} \cdot \frac{A+B \cdot C \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{1+C\sqrt{P_{O_2}}} \quad (1)$$

A, B, C. は恒數である。上式は反應が酸素原子に依つて吸着された表面に於ても行はれるが、酸素が吸着してゐない表面上とは異なる速度を以て進行すると云ふ假定に依つて導かれたものである。併しながら三つの恒數を含むために、この速度式から直ちに酸素の原子狀吸着を斷言する事は出来ない。分子狀吸着としても同様な式が得られるからである。そこで今酸素の壓力が小さい時には (1) は近似的に

$$-\frac{dt}{dP_{O_2}} = a + b\sqrt{P_{O_2}}$$

と云ふ形になる。これを積分して

$$t = a \cdot P_{O_2} + \frac{2b}{3} \cdot (P_{O_2})^{3/2} \quad (2)$$

分子狀吸着とすれば同様に次式を得る。

$$t = a' \cdot P_{O_2} + \frac{b'}{2} (P_{O_2})^2 \quad (3)$$

反應容器の一部を液體空氣で冷して、常に亜酸化窒素の壓力を一定にして反應速度の測定を正確ならしめて實驗した結果 t/P_{O_2} と $\sqrt{P_{O_2}}$ との間に直線關係が得られ、(2) が正しい事がわかつた。即ち酸素はこの場合原子狀に吸着されて反應

を抑制する事が結論される。(外 山)

高温に於けるオゾンの生成

P. Harteck. Zitschr. phys. Chem. (B), 17, 120, (1932)

高温に熱した酸素又は空氣を急冷すればオゾンの出来ることは既によく知られてゐる事であるが Franz Fisher 及び Marx の研究によればその濃度は可成り大であつて、その温度に於ける平衡から計算した値よりも遙かに大である。v. Wartenberg は高温に熱した酸素の中にオゾンに依る紫外線の吸収を認めなかつた事から實驗的にも亦 Fisher 及び Marx の得た大さの濃度のオゾンが存在しないことを確かめてゐる。著者は Wartenberg と同じ實驗を十倍も長い吸収管を用ひて 2804, 2655, 2537 及び 2482 Å の紫外線に就て行ひ、やはりオゾンの吸収を認めず、従つて v. Wartenberg よりも更にオゾンの濃度が小さいことを結論し得た。然らば Fisher 等の認めたオゾンは如何にして出来るかといふに先づ酸素原子を経て出来ることが考へられる。酸素が通常状態の原子に解離するエネルギーは 117300 cal である。これから解離の平衡恒数を計算すれば Fisher-Marx の得たオゾンの濃度よりも大なる O—原子の濃度が得られる。これからオゾンの生成に關して次の様な機構が想像される。即ち空氣又は酸素を高温に熱した Nernst-stift に吹き付けることに依り酸素原子の解離平衡が略成立し、次で急冷される時 $O+O \rightarrow O_2$ 以外に $O+O_2 \rightarrow O_3$ なる反應が起る。冷却が速い時は $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 或は $O_3+O \rightarrow 2O_2$ なる妨害反應があまり起らない。温度を高めてもオゾンの濃度のあまり増さないのは O—原子の濃度が大になれば急冷する間の妨害反應が盛になる爲であるとして説明される。上述の機構によれば空氣の代りに酸素を用ふれば出来るオゾンの濃度は 2.2 倍になり、これは實驗結果とよく一致する。所が最初からオゾンが平衡にあるとすれば約 11 倍にならなければならない。斯くして上の様な機構で Franz Fisher 及び Marx の實驗結果をよく説明することが出来

る。(城 野)

光化学に於ける三原子ハロゲン分子

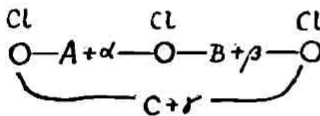
G. K. Rollefson 及び Henry Eyring; J. A. C. S. 54, 170, (1932)

ハロゲンを含む光化学に於て光の作用はハロゲン分子を二つの原子に解離するにあると云ふ事は近年認められて居る。斯る光化学反応に於て X_3 なる分子の存在の可能性が Göhring (1921) 等によつて考へられた。量子論が近年發達して理論的に X_3 分子の安定度を調べる事が出来るようになった。この際の計算の正確度に就ては未だ若干の疑問はあるが相當意味のある値が得られるようである。三つの原子は其等が一直線上に並んだ時に最も安定な配置にある。この時の三原子結合のエネルギーは

$$E_3 = A + B + C + \sqrt{\frac{1}{2}(a-\beta)^2 + (a-\gamma)^2 + (\beta-\gamma)^2} \quad \text{である。}$$

こゝに A, B, C は Coulombic Energy で a, β, γ は valence Energy てあ

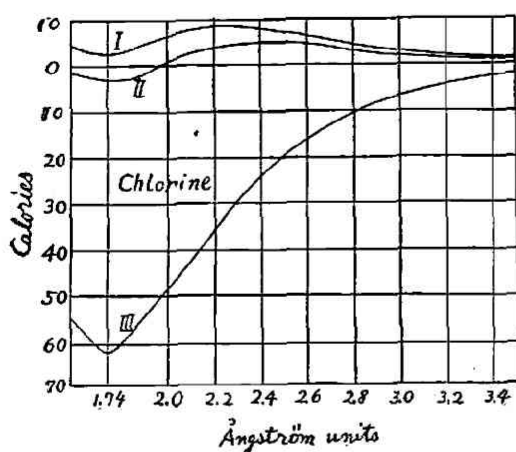
第 一 圖



る。第一圖は三つの鹽素原子を示す。一對の原子の間に書かれたエネルギーは第三原子が無い時に彼等を解離するに要するエネルギーである。 $A + \alpha$ 等は二原子分子に對するモース曲線から計算する事が出来る。そして其等は原子間の距離の函數である。 E_3 を決定する

にはその他に $\frac{A}{\alpha}$ 等の比を知らねばならぬ。今鹽素の E_3 を縦軸にとり中央原子と外側原子との距離を横軸にとると第二圖を得る。但し中央原子と他方の外側原子との距離は 1.74×10^{-8} cm 即鹽素分子の正規の距離とした。若し原子間の距離にあらゆる可能な値を取らしめて計算すると鹽素分子が 0.02 \AA 擴大した所でエネルギーが極小になるそしてその値は我々が圖示したよりも 0.1 kcal 小である。この擴大は僅であるから無視した。第二圖の曲線 1 は $A = B = C = 0$ 即結合

第 二 圖



は總て valence binding であると

假定した場合、曲線 II は $\frac{\alpha}{A+\alpha} = \frac{\beta}{B+\beta} = \frac{\gamma}{C+\gamma} = 90\%$ と假定した場合、曲線 III は $\alpha=\beta=\gamma=0$ 即 valence binding が無く總てが Coulombic binding であると假定した場合である。實際の曲線は I と III の間にある筈である F_2 , Br_2 , I_2 等に就ても略同様な曲線

が得られる。 E_0 が極大である時の距離を r としよう。この r より

距離が小になると X_2 は之に他の分子が衝突して安定にする事が無くても（振動の時間に比較して）相當長い間解離しないものと考へられる、それは Wigner の方法を用いると判るのであるが長くなるから此處では述べないが他日紹介する機会があると思ふ。又 X_2 と X から X_3 を作る時の活性化エネルギーは飛行のエネルギーであつて X_2 の振動のエネルギーは之に關與して居ない事も判る。次に $X_2 + X = X_3$ なる反應の平衡は

$$K_p = \frac{[X_3]}{[X][X_2]} = e^{\frac{-\Delta H/RT + \Delta S/R}{1}} = 0.05 e^{\frac{-\Delta H/RT}{1}}$$

但し $\Delta S = -6$ とした。

今酸素の場合に就て計算すると $T=300$ の時は $E_p = 2.75$, $T=1200$ の時は $K_p = 0.14$ となる。即室溫に於ては I_2 の次に多いものは I_3 であつて高温に於ては I である事がわかる。鹽素の時には K_p がもつと大になる。

以上述べた事から考へると室溫に於ける光化學反應に於ては X_3 を含むものと考へねばならぬ。(高 木)

一酸化炭素とアムモニア及びアミンとの光化学反応

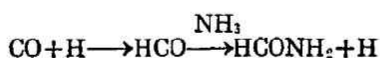
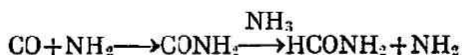
H. J. Emeléus; Trans. Faraday Soc, 28, 89, (1932)

Berthelot が CO と NH_3 の光化学反応を研究してその最初の生成物は formamide である事を認めた。そしてこの formamide はさらに化学変化を受けるのである。この事は理論的に非常に興味深い事である。何となれば NH_3 の吸収スペクトルは predissociation 型であるから NH_3 分子は光を吸収した後直に分解するものでありそれに要する時間は相續ける二衝突間の時間に較べて小であるからである。若し總ての NH_3 分子が光の吸収後直に分解するものとするとも formamide は此等分解生成物(恐らく H 及び NH_2)と CO の衝突によつて出来る筈である。之に反し活性化された NH_3 分子が存在してゐるものとすれば formamide はこの NH_3^* と CO との衝突により直接出来る筈である。

著者は Berthelot の實驗を反覆しさらに詳細に調べたそれによると 1) 反應生成物は formamide, 少量の N_2 と H_2 , 及び少量の褐色の半流動體であり, この中 N_2 と H_2 は反應した全 NH_3 の 2—6% にすぎない。2) 反應した CO の量と NH_3 の量の比は殆ど 1 であるからこの反應は $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{HCNH}_2$ で表はし得る(之は Berthelot の得た結果と一致する。) 3) NH_3 の分解速度は其が單獨に存在する場合よりも CO と共存する時の方が大であり後者は前者の約 2 倍である。

著者は又メチールアミン及びエチールアミンが CO と光化学的に反應する事を認めてゐるが之に就ては詳しく述べて居ない。上記 1), 2), 3) の事實を説明する反應機構として次の如き二通りの機構が考へられる。第一の考へ方は NH_3 分子が先づ分解してその分解生成物が CO と反應すると云ふのである。その考へ方は NH_3 の吸収スペクトルが predissociation 型である事から考へると好都合である。Bonhoeffer 及 Farkas に従へば NH_3 分子は光を吸収した後衝突を受ける

事なしに直に分解する、そしてその分解生成物は恐らく H と NH₂ (或は Gedye が云ふ如く NH と H₂ である。又この分子の量子或生率が低い (=0.25) のは一部分が再結合する爲であると考へるべきである。さて反應機構を



と考へると NH₃ の分解速度の増加及び少量の N₂ と H₂ の生成は説明し得るが等量の CO と NH₃ が反應に與る事は連鎖の切斷が NH₂ と H の再結合によつて起ると考へねば説明出来ぬ。第二の考へとして、若し活性化された NH₃ 分子が通常生命を持つて居るか或は分解したものの再結合により活性化されたる NH₃ 分子が出来るとすれば formamide は NH₃' + CO = HCONH₂ により直接出来る。この考へに従つても NH₃ の分子速度の増加を説明し得る。何となれば活性化された NH₃ 分子はそれが單獨にある時は普通にその過剰のエネルギーを失ふ場合でも若し CO があればそれと反應する事が出来るからその分解速度が大になる。又 N₂ と H₂ は再結合しない NH₃ の分解生成物から出来ると考へられる。併し NH₃ の分解の階段がもつと詳しく判らなければ上の考へは正しいものかどうか分からない。(高 木)

鹽素によつて増感された水素酸素の光化學反應

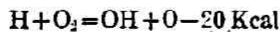
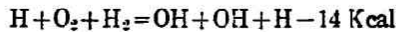
Norish; Proc. Roy. Soc., (A), 135, 334. (1932)

水素酸素の結合は明かに連鎖反應であつて、これに H 及び OH を含む所謂 Haber 機構がある。この反應の連鎖は 350°C 乃至 400°C 附近に於ては非常によく傳はり、又水素原子によつて反應を起させることも出来る。著者は 400°C 以上に於ては次の様な反應が起るであらうと考へ鹽素によつて増感された光化學反應の研究によつてこれを確めやうとした。

(26)

抄

録



鹽素水素の反應は低温に於ては酸素によつて妨害されることはよく知られてゐて、これはH原子が固定される爲であるとされてゐる。所が400°以上の温度に於ては却つて水素原子による水素酸素の反應が起ると想像されるが、 H_2 , O_2 , Cl_2 系の光化學反應に於て Cl_2 の分壓は爆發に對して非常に明かな限界があつて、それ以下では殆ど無視せらるる程度の水しか出來ず、又 HCl の反應も僅かしか起らない。それ故に更に爆發に對する Cl_2 の限界壓の詳細なる實驗を行つた結果 HCl 反應によつて或微小容積の温度が爆發點に達すれば爆發はその部分から出發するといふ見解に達した。

Semenoff の爆發の限界壓と温度との關係を表はす式にあてはめて、 Cl_2 の分壓が HCl 反應の爆發臨界壓を意味するとしてよく説明出来るが、種々の點から考へてこの實驗と計算との一致は偶然である。それ故に Cl_2 の壓力を起爆反應としての水素鹽素爆發の臨界壓とは見られない。或る微小容積の斷熱的加熱に用ひ得る熱量は水素鹽素の反應した量に比例する。

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Cl}_2]_{0.5}}{k_2[\text{H}_2][\text{O}_2] + k_3[\text{Cl}_2]}$$

$k_2:k_3=10:1$, $L_{\infty} \propto [\text{Cl}_2]$ なる故に $[\text{O}_2]$ の大なる時は ($E=3800\text{cal}$)

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]} e^{-\frac{3800}{RT}}$$

dt 時間に或る微小容積に於て發生する熱量を dQ , 反應熱を q , H_2 , O_2 及び Cl_2 の恒容比熱を夫々 5, 5 及び 7 とすれば

$$dQ = d[\text{HCl}] \cdot q$$

$$dQ \propto 5[\text{H}_2] + 5[\text{O}_2] + 7[\text{Cl}_2] dT$$

$$kq \frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]} e^{-\frac{3800}{RT}} \cdot dt \propto \{5[\text{H}_2] + 5[\text{O}_2] + 7[\text{Cl}_2]\} dT$$

斷熱的であるといふ條件が、時間あてはまるとすれば、この時間の間積分して

(この間に温度は T_0 から T に上昇する)

$$k_0 \frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]} \tau = \{5([\text{H}_2] + [\text{O}_2]) + 7[\text{Cl}_2]\} \int_{T_0}^T e^{-\frac{1900}{T}} dT$$

τ は一定の条件の下に於ては一定なる故にこれと k_0 を一つの恒数 K で表はせば

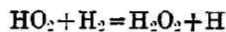
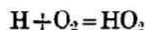
$$\frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2] \left\{ (5([\text{H}_2] + [\text{O}_2]) + 7[\text{Cl}_2]) \int_{T_0}^T e^{-\frac{1900}{T}} dT \right\}} = K$$

種々の条件の下に於ける実験結果から計算してこの K はよく恒数を與へる。即ちこの考へ方の正しいことを立證してゐる。(城野)

水銀による H_2 , O_2 及び CO 間の光化學反應

M. Baker H. S. Taylor; Trans. Farad. Soc. 18, 569, (1932)

酸素水素の水銀による光化學反應に就て多くの研究が行るが、その機構に就ては未だ充分明かでない。一番最近に提出された反應連鎖は H 及び OH を含む所謂 Haber の機構であつて、 OH が H_2O_2 となつて失はれることに依つて連鎖が破れる。この機構に依れば H_2O_2 の生成率は最大限 H_2O 2 に對して1であつて、Frankenburger 及び Klinkhardt の實驗結果と一致する。所が Bates-Taylor 及び Marshall の得た H_2O_2 の大なる生成率を説明することが出来ない。且又 OH から H_2O_2 の出来る反應の生成率が通常非常に小さいとせられてゐる。それ故にこれに代るべきものとして Taylor の



なる機構に依れば水の生成は二次的であつて、Taylor 及び Marshall の實驗結果をよく説明することが出来る。著者の行つた實驗はこれらの機構を決定する爲の一部分である。

實驗は靜止法によつて行はれた。水素酸素の比が2對1以上に水素を多く有するものは、その反應速度が室温に於て一定ではなく、反應の進行と共に次第に大きくなる。この現象は反應が殆ど完結する迄續き、水素を多く含むもの程著しい。酸素の過剰の場合は反應速度は反應の經過の大半に亘つて一定であり、酸素水素の何れが過剰になつても反應速度を小さくするが、酸素の方がこの影響大である。反應の半ば以上終つた時に分析してみると H_2O_2 が認められなかつた。

水素酸素に一酸化炭素を加へた場合は反應速度は略一定であつて H_2 及び O_2 のみの場合と殆ど同じ大きさである。酸素が殆ど全部消費された所で反應速度が小さくなるが、それ以後は一定の速度で進む。これは H_2 と CO との反應であつてその速度は前者の約 18% に相當する。 CO の量を變へることは反應速度にあまり影響を與へない。屈曲點を過ぎた點で分析の結果 CO_2 以外に或場合には H_2CO をも認めた。

以上の様な結果であるが、流動法その他によつて H_2O_2 の生成が認められてゐる故 H_2O の生成は H_2O_2 を通つてであると考へられる。速度の増加は H_2O_2 の作用であるとするならば、この作用は温度の上昇と共に減少し (Marshall は $50^\circ - 70^\circ$ でこれを認めなかつた)、又 O_2 が多くなると止むのは明かである。又 CO と H_2 と同じ濃度の時に CO_2 の生成が少いことも H_2O_2 の一次的に出来ることを思はせる。室温に於て水銀によつて増感された水素酸素の反應は短い連鎖反應であつて、 H_2 と CO の反應の量子生成率及びその反應速度と $\text{H}_2 - \text{O}_2$ の反應速度の比較から量子生成率が 6 乃至 9 と計算される。(城 野)

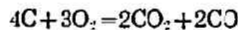
炭素と酸素との一次反應の機構

Lothar Meyer ; Z. phys. Chem. (B), 17, 385, (1932)

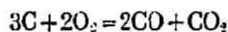
炭素の燃焼の際に於ける一次反應を研究する爲二次的に起る反應を出来るだけ避けて實驗を行つた。實驗方法は熱せられた炭素線條に酸素を衝突させるのであ

るが、壓力を充分小さく且流速を大にして二次反應を防ぎ、又用いた織條はメタンと水素の燃焼に依つて新しい炭素を表面に附けた。この織條は X 線で見れば規則正しい構造を持ち、これを用ふれば常に同一の結果が得られた。

實驗結果を見るに酸化には二通りあり、第一型は 1300° — 1500° 附近で、第二型はそれ以上の高温で起る。第一の場合は $\text{CO}_2:\text{CO}=1$ で第二の場合はこれが 0.5 である。C に対する O_2 の吸着は第一の場合のみ強く、且この場合織條の電気抵抗が著しく増す。即ち第一型は單に表面の反應ではなく、相當深く溶け込んだ酸素によつて起る反應であることが考へられる。衝突の効率は常に一定であり、 CO_2 と CO との比は實驗の範圍では溫度壓力に無關係である。それ故に恐らく CO_2 も CO も共に一次的に出來てその反應は次の様なものであらう、



これに就て最も考へ得べき方法は溶解した O_2 が炭素格子の間に入つて行き、aromatic に結合した炭素原子の第四の結合手にくつつき、斯くして酸素で飽和された表面に氣相から一分子の酸素が衝突して、溶解せる二分子の酸素と共に 2CO_2 及び 2CO を作り、氣相に出る。炭素表面の顯微鏡寫眞も亦これを裏書してゐる。 1600° 以上の第二型反應の起る部分では吸着は非常に少くなり、反應の速度も亦遅くなる。この場合が氣相の酸素分子二個が吸着されて相隣れる三個の炭素原子と結びつくと思へられる。



反應は零次であつて、その爲には酸素が炭素表面に相當長く止つてゐなければならない。斯く高温まで吸着が相當安定なのは恐らく炭素結晶の縁の原子に吸着が起り、次で反應を起すのであらう。(城 野)

一 酸素炭素の酸化

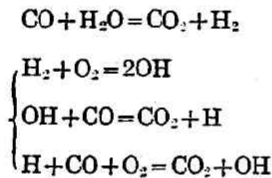
G. Hadman, H. W. Thompson 及び C. N. Hinshelwood;

Proc. Roy. Soc. (A), 137, 87 (1932).

一酸化炭素の燃焼に就てはこれ迄多くの研究があるが、これらは皆條件及び結果が種々異り比較することが困難である。それ故に著者は出来るだけ比較し得る條件の下に於て反應速度に及ぼす種々の影響を見る爲この實驗を行つた。

水を含む系に於ては反應速度は H_2O 及び CO の濃度に直線的に比例し、 O_2 の濃度の増加と共に減少する。併し乍ら水の濃度零に於ても或大さの反應速度を有し、これは表面積の大なる程大きい。又容器の大さの減少と共に反應は著しく遅くなる。これらの事實から CO と O_2 の反應の一次反應は $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ であつて、 O_2 は壁に於て連鎖を破るのであるが、この他に H_2O を要しない直接反應が容器壁に於て起ると考へられる。

この反應に酸素水素結合の際の Haber 機構を採れば



であつて中間生成物は酸素水素結合の場合と同様である故、この反應に對する沃度の作用も同様でなければならない。これが實際認められたのである。沃度を有する場合には容器の大さの影響殆どなく、大きな容器では酸素は却つて反應を促進し、小さい容器で高壓の場合は酸素の妨害が認められる。これは酸素の連鎖破壊作用が壁に於て得ることを示してゐる。 H_2O 及び CO のみの反應速度と、これに O_2 の加はつた場合の反應速度との比較からこの實驗の條件の下に於て連鎖の長さが 10^4 程度のものであることが想像され、又衝突の有効率は $1/100$ となる。

H_2O を含まない系に於ては反應速度は非常に小さく、表面積の増加と共に反應は速くなる。硝子球をつめた容器に於ては反應速度は酸素の分壓に無關係であるが、然らざる場合は酸素の壓力と共に増加する。これをみれば直接反應は壁で

起る以外一部分氣相に於てる起と考へられる。爆發の臨界壓は H_2O を含む場合と變らない。低い方の臨界壓は H_2O 及び CO の増加, O_2 の減少と共に低くなるのであるが H_2O を含まない場合には CO の分壓の増加によつて反應速度を大きくするに拘らず爆發溫度を高くする。(城 野)